

PAT-NO: JP408100011A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08100011 A

TITLE: PHOTOPOLYMERIZATION INITIATOR

PUBN-DATE: April 16, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SUGITA, SHUICHI

KAMATA, HIROTOSHI

MIYAZAKI, SATORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SHOWA DENKO KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06233651

APPL-DATE: September 28, 1994

INT-CL (IPC): C08F002/50, C08F004/52

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a photopolymerization initiator improved in the rate of polymerization and the ability to polymerize a monomer in the presence of oxygen and capable of suitably selecting or controlling the properties such as solubility and stability, and the production process when using this initiator by using a cationic colorant having an absorption in an arbitrary region of wavelengths of light and a specified boron-based catalyst as the essential components.

CONSTITUTION: This initiator is prepared by mixing a cationic colorant (A) represented by formula I (wherein D<SP>+</SP> are a cation having an absorption

in an arbitrary region of wavelengths of light including visible rays and near-infrared rays; and A<sub>-</sub> is an anion) and a boron-based catalyst (B) represented by formula II (wherein Z<sub>+</sub> is a pyridinium cation, a sulfur cation, a cation of a metal compound, a cation of a metal or the like; and R<sub>1</sub> to R<sub>4</sub> are each an alkyl, an aryl, a substituted silyl or the like, provided that at least one of them is silyl or a substituted silyl). Although the mixing ratio between components A and B may be arbitrary and is generally 10:1 to 1:10, it is desirable that component B is used in an amount larger than that of component A.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-100011

(43) 公開日 平成8年(1996)4月16日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F	2/50	MDN		
	4/52	MEY		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-233651

(22) 出願日 平成6年(1994)9月28日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 杉田 修一

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 鎌田 博稔

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 宮崎 哲

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 光重合開始剤

(57) 【要約】

【目的】 特殊なホウ素系触媒を用いて効率よく光重合を行いうる重合開始剤。

【構成】 可視光から近赤外光までの任意の波長領域に吸収を持つ陽イオン色素とシリル基を有するホウ素系触媒を必須成分とする光重合開始剤。

## 【特許請求の範囲】

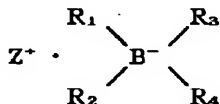
【請求項1】 一般式(1)で表わされる陽イオン色素と一般式(2)で表わされるホウ素系触媒を必須成分とする光重合開始剤。

一般式(1) ;  $D^+ \cdot A^-$

(式中、 $D^+$  は可視光から近赤外光までの任意の波長領域に吸収を持つ陽イオンであり、 $A^-$  は、各種陰イオンを示す)

一般式(2) ;

【化1】

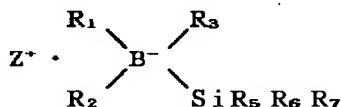


(式中、 $Z^+$  はビリジニウム陽イオン、キノリニウム陽イオン、ジアゾニウム陽イオン、モルホリニウム陽イオン、テトラゾリウム陽イオン、アクリジニウム陽イオン、ホスホニウム陽イオン、スルホニウムあるいはオキソスルホニウム陽イオン、硫黄陽イオン、酸素陽イオン、炭素陽イオン、ハロゲンニウム陽イオン、砒素、コバルト、パラジウム、クロム、チタン、錫、またはアンチモンの各種金属化合物の陽イオン、または金属陽イオンを示し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アリル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基または置換シリル基を示すが、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  のうち少なくとも1つの置換基がシリル基あるいは置換シリル基である。)

【請求項2】 ホウ素系触媒が下記一般式(3)で表される請求項1の光重合開始剤。

一般式(3) ;

【化2】



(式中、 $Z^+$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は一般式(2)と同じ、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基、シリル基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アリル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基、置換複素環基または置換シリル基を示す。)

【請求項3】 ホウ素系触媒が下記一般式(4)で表される請求項1の光重合開始剤。

一般式(4) ;  $Z^+ \cdot Ar_3 - B^- - SiR_5R_6R_7$

(式中、 $Z^+$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  は一般式(3)と同

じ、 $Ar$ はアリル基または置換アリール基を示す。)

【請求項4】 陽イオン色素が近赤外領域に吸収領域を有する陽イオン色素である、請求項1、2及び3の光重合開始剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、改良された重合速度を有する光重合開始剤に関する。更に詳しくは特殊なホウ素系触媒を用いることにより効率よく光重合を行ううる光重合開始剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来光重合は塗膜の硬化、乾燥や印刷、樹脂凸刷、プリント基盤作成用、レジストまたはフォトマスク、白黒またはカラーの転写発色用シートもしくは発色シート作成などの多方面の用途にわたり使用され、特に最近では地球環境問題、省エネルギー、労務コストの上昇に対応する省力化等の観点から、光重合の特徴である常温でも重合可能であること、速乾性、無溶剤化の可能性等が注目され、開発が行われている。例えば紫外光による硬化は、200~400nmの紫外光を照射することによって重合性モノマーが急速硬化するものであり、各種工業分野において実用化されている。また近年、紫外光の透過性が低い為に使用の制限を受ける厚膜の塗装、隠ぺい率が高い顔料を含有した着色塗膜等に対しても光重合が可能になるように、紫外光よりも波長の長い可視光、近赤外光などを用いた光重合開始剤の開発が進められている(例えば特開平5-194619号)。

【0003】それらの光重合技術の中で、光吸収性色素と、4個の置換基によって置換された4級ホウ素塩を組み合わせた光重合開始剤が注目されている(例えば特開昭62-143044号、特開平2-4804号)。この技術は、光によって励起された色素に電子移動したホウ素化合物から発生したラジカルを重合開始に利用するシステムであり、従来の光重合開始システムと比べて電子移動及びラジカル発生効率の点で優れている上、任意の光吸収性化合物を利用可能であるという特徴がある。しかしながら光に対する感度、重合速度あるいは酸素存在下での重合性等の点において必ずしも実用的に十分ではないという欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来のホウ素系触媒を利用した光重合開始剤系において、改良された光感度及び重合速度を有する重合開始剤を提供することを目的とする。

【0005】

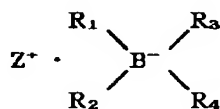
【課題を解決するための手段】本発明者等は上記問題点を解決すべく光エネルギーを吸収する色素と併用するホウ素系化合物の構造について検討を重ねた結果、ホウ素原子に結合した置換基の少なくとも1つがシリル基ある

いは置換シリル基の場合に、一般の陽イオン染料と組み合わせる従来の開始剤系よりもはるかに優れた重合開始能が発現することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明によると、任意の光波長領域に吸収をもつ陽イオン色素及び一般式(2)で表わされるホウ素系触媒、

一般式(2)；

【0006】

【化3】



【0007】(式中、 $\text{Z}^+$  はヒリジニウム陽イオン、キノリウム陽イオン、ジアゾニウム陽イオン、モルホリニウム陽イオン、テトラゾリウム陽イオン、アクリジニウム陽イオン、ホスホニウム陽イオン、スルホニウムあるいはオキソスルホニウム陽イオン、硫黄陽イオン、酸素陽イオン、炭素陽イオン、ハロゲニウム陽イオン、砒素、コバルト、パラジウム、クロム、チタン、錫、またはアンチモンの各種金属化合物の陽イオン、または金属陽イオンを示し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アリル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基または置換シリル基を示すが、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  のうち少なくとも1つの置換基がシリル基あるいは置換シリル基である。)を組み合わせて光重合開始剤となし、照射によって重合性不飽和化合物を実用的な速度で重合させることができる光重合開始剤が得られる。

【0008】本発明における重合開始剤は光重合性材料、例えば印刷インキ、レジスト、接着剤、家具、電子材料、建材などの塗装、木工、金属、プラスチック類等の塗装、自動車の車体、内装、バンパー等の塗装、無機材料のコーティング等に用いることが可能である。

【0009】本発明を構成する陽イオン色素と一般式(2)のホウ素系触媒を併用することで光によって陽イオン色素の分解が起こり、陽イオン色素の色が消色するとともにラジカルが発生し、その際重合性不飽和化合物が共存すると重合が開始される。陽イオン色素の消色反応は不可逆反応であり、陽イオン色素の色が重合物の色相を損なうことはない点にも大きな特徴がある。この光重合開始剤系の特徴を生かしつつ重合速度を改善する方策として従来用いられてきたホウ素系触媒に変えて本発明のシリル置換基を有するホウ素系化合物を使用すると重合速度が大幅に改善され、実用的な重合時間で光重合反応が完結する。また、従来のホウ素系触媒では困難であった、酸素存在下での重合に関しても改善された重合

性が得られる。

【0010】従来用いられていたホウ素系化合物の場合置換基の全てがアルキル基、アリール基等の炭素系置換基であり、したがって光反応によって発生するラジカルはアルキルラジカル(例えばブチルラジカル)などであって、その安定性、重合開始能などの面で、実的な重合開始速度を得るには問題があった。しかし本発明のシリル置換基を有するケイ素系触媒を用いると、光反応によってケイ素原子上に遊離基を持つシリルラジカルを発生させることが出来、従来のアルキルラジカルと比べて安定性等の点において優れ、重合開始効率が向上するものと推定される。

【0011】本発明のシリル置換基を有するホウ素化合物は、Seyfertらが初めて合成したとされているが(Journal of Organic Chemistry 1961年 3034頁参照)、近赤外光重合に応用した例はほとんど知られていない。わずかに特開平4-261406号公報にカウンターアニオンがシリルホウ素である特殊な近赤外光吸収色素とシリルホウ素のアンモニウム錯体との組み合わせが、また特開平5-59110号公報に可視光吸収色素とシリルホウ素のアンモニウム錯体との組み合わせが本文中に記載されているが重合性の向上などに関する検討はなされておらず、したがって詳細な説明はなかった。また上記公開特許は組成物表面をポリエステル箔で覆った、事実上酸素の存在しない条件下での重合反応に限定されており、酸素存在下での重合反応については言及されていない。さらにいずれの場合もシリルホウ素のカウンターイオンがアンモニウムカチオンに限定されており、シリルホウ素と一般のカチオン性化合物との錯体は全く知られていなかった。

【0012】本発明におけるホウ素系触媒は一般式

(2)で表わされるが、ホウ素原子上に結合している置換基 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ のうち少なくとも1つが一般式(5)で表されるシリル基あるいは置換シリル基である。

一般式(5)； $-\text{Si R}_5 \text{ R}_6 \text{ R}_7$

(式中、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基、シリル基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アリル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基、置換複素環基または置換シリル基である。)

【0013】本発明のホウ素系触媒におけるホウ素アニオンの具体的な例としては、トリフェニルシリルトリフェニルホウ素イオン、ジフェニルメチルシリルトリフェニルホウ素イオン、ジメチルフェニルシリルトリフェニルホウ素イオン、トリトルイルシリルトリフェニルホウ素イオン、トリフェニルシリルトリアニルホウ素イオン、ジ(トリフェニルシリル)ジフェニルホウ素イオン、トリフェニルシリルトリブチルホウ素イオン、トリ

フェニルシリルトリメチルホウ素イオン、トリ $n$ -ブチル(ジメチルフェニルシリル)ホウ素イオンなどがあげられる。

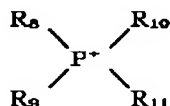
【0014】特に、発生するシリルラジカルの安定性、重合開始能などを勘案した場合、シリル基の置換基の少なくとも1つがフェニル基、トルイル基、ナフチル基等のアリール基あるいは置換アリール基であることが好ましい。更に製造の容易さの点等をも考慮すると、トリフェニルシリル基、トリトルイルシリル基、ジフェニルメチルシリル基等が置換シリル基として特に好ましい。またホウ素原子の置換基は化合物の安定性、製造の容易さ等を勘案すると、置換基の1つがシリル基に置換された化合物が好ましく、更に好ましくは3個の(置換)アリール基と1個のシリル基に置換されたトリアリールシリルホウ素化合物である。

【0015】また式中に記載のシリルホウ素アニオンのカウンターイオン( $Z^+$ )は一般式(6)

一般式(6)；

【0016】

【化4】



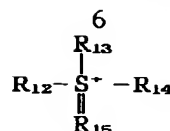
【0017】(式中、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、及び $R_{11}$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アリル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基または置換アルキニル基を示す)

【0018】で表わされる4級ホスホニウム陽イオン、4級ビリジニウム陽イオン、4級キノリニウム陽イオン、ジアゾニウム陽イオン、モルホリニウム陽イオン、テトラゾリウム陽イオン、アクリジニウム陽イオン、一般式(7)で表されるスルホニウム陽イオンあるいはオキソスルホニウム陽イオン等、各種硫黄化合物の陽イオン、フラビウム、ピラニウム等の酸素陽イオン、トロピリウム、シクロアプロピリウム等の炭素陽イオン、ヨードニウム等のハロゲンニウム陽イオン、砒素、コバルト、パラジウム、クロム、チタン、錫、またはアンチモンの各種金属化合物の陽イオン、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム等の金属陽イオン等である。

一般式(7)；

【0019】

【化5】



【0020】(式中、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、及び $R_{14}$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基、置換アルキル基、置換アリール基、置換アリル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基または置換アルキニル基を示し、 $R_{15}$ は酸素原子あるいは孤立電子対を表す)

【0021】これらの陽イオンの中で、好ましいものはホスホニウム陽イオン、ビリジニウム陽イオン、スルホニウム陽イオン、オキソスルホニウム陽イオンである。使用するモノマー、オリゴマー等の重合性不飽和化合物、溶剤、添加剤等に応じて各種カウンターイオンを選択し、必要な溶解度、安定性、重合開始能等の諸物性を顕現することが出来る。

【0022】本発明の一般式(1)で示される陽イオン色素は可視光から近赤外光までの任意の光波長領域に吸収を持つ色素であればよく、具体的には400nmから2000nmの範囲の任意の波長領域に吸収があれば良い。その中でも特に光の透過性、設備の安全性、コスト等を勘案すると近赤外光領域に吸収を持つ陽イオン色素が特に好ましい。ここでいう近赤外光に吸収をもつ陽イオンとは、740nm以上の波長領域に吸収を持つ陽イオンであり、好ましくは780nm以上の波長領域に吸収を持つ化合物である。近赤外光は従来一般に用いられている紫外光に比べ波長が長く光の透過性に優れているため、従来の紫外光では困難であった光隠ぺい性の高い各種顔料等添加系の組成物、厚みのある組成物等に対しても良好な光重合を行うことが出来る。

【0023】本発明の陽イオン( $D^+$ )は400nm以上の波長領域に吸収を有するものであれば特に制限はないが、好ましいものとしては例えばメチン、ポリメチン、インドリン、シアニン、キサンテン、オキサジン、チアジン、ジアリールメタン、トリアリールメタン、ビリリウム系陽イオン色素の陽イオンなどがあげられる。かかる陽イオン色素のうち近赤外光領域に吸収を持つ化合物としては、例えば表1に示す陽イオンが挙げられる。また可視光領域に吸収を持つ陽イオン色素の代表例としては、例えば表2に示すような陽イオンが挙げられる。更に詳細には特開平5-59110号に記載されている陽イオン色素等が挙げられる。

【0024】

【表1】

番号	構造	$\lambda_{\max}$ (THPT)
1		820nm
2		830nm
3		822nm
4		768nm
5		748nm
6		785nm

【0025】

\* \* 【表1】

番号	構造	$\lambda_{\text{max}}$ (TMPT)
7		828nm
8		767nm
9		819nm
10		1080nm

$\lambda$ は吸収波長を表わす。Phはフェニル基を表わす。

TMPTはトリメチロールプロバントリメタクリレートを表わす。



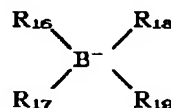
番号	構造	$\lambda_{\max}$ (CHCl <sub>3</sub> )
1		428nm
2		450nm
3		492nm
4		550nm
5		568nm
6		590nm
7		640nm

【0027】カウンターアニオンであるA<sup>-</sup>は任意の陰イオンであるが、下記一般式(8)に示す4配位ホウ素アニオンが特に好ましい。

一般式(8)；

【0028】

【化6】



(式中、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>及びR<sub>19</sub>はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アリ

ル基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基または置換シリル基を示す)

【0029】具体例としては、*n*-ブチルトリフェニルホウ素イオン、*n*-オクチルトリフェニルホウ素イオン、トリフェニルシリルトリフェニルホウ素イオン、*n*-ブチルトリアニシルホウ素イオン、ジ*n*-ドデシルジフェニルホウ素イオン、テトラフェニルホウ素イオン、トリフェニルナフチルホウ素イオン、テトラブチルホウ素イオン、トリ*n*-ブチル(ジメチルフェニルシリル)ホウ素イオンなどがあげられ、更に詳細には本発明者らが先に出願した(特開平6-75374号)特許明細書に記載された陰イオン等が挙げられる。

【0030】本発明の光重合開始剤は一般に重合性不飽和化合物と組み合わせて光重合性組成物として用いられる。その際用いられる重合性不飽和化合物は重合性オリゴマー、重合性モノマーが挙げられ、重合性オリゴマーとしてはウレタンアクリレート樹脂、ポリエステルアクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシアクリレート樹脂、シリコンアクリレート樹脂、メラミンアクリレート樹脂、特開平4-28722号公報に開示されている(メタ)アクリル官能性ポリオルガノシルセスキオキサン等が挙げられる。これらのオリゴマーは各種製造業者によって多種の化合物が生産されており容易に入手可能である。上記重合性オリゴマーは重生成物の物性を決定する主成分であり、各種用途に応じて要求される硬度、強度、耐久性、付着性等の物性に応じて選択され、任意量配合される。

【0031】また重合性モノマー類としては(メタ)アクリル酸と1価アルコールとのエステル化物、スチレン、ビニルトルエン、クロルスチレンなどのビニルベンゼン類、ビニルイソブチルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド等の(メタ)アクリル化合物類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、アリルアルコール、酢酸アリル、フタル酸ジアリル類等のアリル基を含有するモノマー等が挙げられる。さらに該モノマーとして、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有モノマー；ブチルイソシアネート、フェニルイソシアネートなどのポリイソシアネートと上記水酸基含有モノマーとの付加物；リン酸と上記水酸基含有モノマーとの付加物；*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルアセトアミド、ビニルピリジン類などの含窒素不飽和モノマーなども使用できる。

【0032】さらに該モノマーとして、ジエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタ

エリスリトールテトラアクリレートなどのジ-、トリ-またはテトラビニル化合物；前記の多価アルコールとエチレンオキシドとの付加物に(メタ)アクリル酸を反応せしめた生成物；前記の多価アルコールとプロピレンオキシドとの付加物に(メタ)アクリル酸を反応せしめた生成物；前記の多価アルコールとε-カプロラクトンとの付加物に(メタ)アクリル酸を反応せしめた生成物；含リン重合性不飽和モノマー等が包含される。更に詳細な具体例は先に出願した(特開平6-75374号)特許明細書に記載されている。

【0033】本発明の重合開始剤及び重合性不飽和化合物等を含有する組成物の重合反応は各種ランプなどの光発生装置による光照射により達成される。例えばハロゲンランプ、キセノンランプ、太陽光等である。光重合反応の際には酸素による重合阻害を低減するために低酸素濃度下で光照射することが好ましい。例えば窒素、アルゴン、二酸化炭素等の不活性ガス雰囲気、あるいは空気中上記不活性ガスを硬化物表面にブローすることにより酸素濃度を低減し、重合を促進させることが望ましい。前に述べたように、本発明のホウ素系触媒を含む重合開始剤は従来のホウ素系触媒をふくむ開始剤と比べて酸素存在下での重合開始能に優れており、従来よりも高濃度の酸素存在下でも重合反応を行うことができる。

【0034】また本発明の近赤外光重合開始剤を使用する際、従来知られている酸素除去剤、各種重合促進剤などを併用することが出来る。酸素除去剤としてはフォスフィン、フォスファイト、フォスフォネート、各種還元剤、一重項酸素クエンチャー等、重合促進剤としては*N*-フェニルグリシン、ペンタメチルアニリン、2-メルカプトベンゾチアゾール等の連鎖移動剤として知られている化合物、ナフトキノンジアジド系化合物などの光酸発生剤、トリアジン化合物、芳香族オニウム塩、ビスイミダゾール化合物等の各種電子受容性物質等が挙げられる。

【0035】本発明における一般式(1)で表される陽イオン色素と一般式(2)で表されるホウ素系触媒は任意の比率で使用可能であり、一般に10:1~1:10(モル比)の割合で使用されるが、ホウ素系触媒を陽イオン色素よりも大量に用いる方が好ましい。すなわち、1:1~1:10(モル比)の範囲が特に好ましい。本発明の陽イオン染料及びホウ素系触媒は必要に応じて1種、あるいは2種以上混合して用いることもできる。すなわち吸収波長の異なる2種類以上の陽イオン色素を併用し、広範囲の照射光を活用することもできるし、またホウ素系触媒も単独使用に限定されない。コスト、溶解度、重合活性等の点を勘案して従来のシリル基を含まない、従来用いられているホウ素系触媒と併用してもよい。

【0036】本発明の重合開始剤は、陽イオン色素、ホウ素系触媒を、各々重合性組成物全体の0.001重量

%以上用いることにより本発明の目的を達成することが出来る。それ以下だと重合が充分に行われないおそれがある。好ましくは0.01~10重量%の範囲である。大量に用いすぎるとは、経済的観点上好ましくない。更に、本発明の開始剤を含む重合性組成物には任意の添加物、充填剤を添加することが出来る。ここでいう添加剤としては、例えば一般に塗料用添加剤として用いられている増粘剤、レベリング剤、チキソトロピック剤、分散剤等が挙げられ、また充填剤としては、有機物、無機物、或いはそれらの複合物、混合物が挙げられる。また先にも述べたように、本発明の重合開始剤は特に従来用いられてきた紫外光に較べて長波長領域に吸収を有する陽イオン染料を用いるので、光透過性の低いカーボンブラック等の黒色顔料、アルミニウム、チタン等のメタリック顔料等を含有していても光重合を生起させることが可能であり、それらの各種顔料などを添加することが可能である。

【0037】本発明の光重合開始剤は先にも述べたように、塗料、インク、接着剤等の光硬化性材料の重合開始剤として好適である。これらの光硬化性材料は無溶剤型材料として利用可能であり、地球環境改善に寄与することが期待される。従来の反応硬化性組成物は硬化前のポリマー成分を溶解させるために大量の溶剤を必要としていたが、光硬化性材料は希釈剤として反応性化合物を用い得るので本質的に無溶剤化が可能であり、無溶剤化あるいは溶剤量の大幅な低減が可能となる。本発明のシリルホウ素系触媒は重合開始能が高い上各種のカウンターカチオンを適宜選択することが可能であるので、溶解度の制御による溶剤の選択枝の拡大、溶剤量の一層の低減等が期待される。

【0038】勿論従来の溶剤で希釈した形で用いても何等差し支えはないが、地球環境面からの資源節約、環境破壊防止等の観点及びコスト面等から使用溶剤量は可能な限り少量であることが望ましい。その際用い得る溶剤としては、陽イオン色素及びホウ素系触媒の化学的安定性を損なわない化合物であれば、従来塗料用に用いられている一般の溶剤など、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘプタン、ヘキサン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル類、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のエチレングリコールのモノエーテル類などが使用可能である。これらの溶剤1種または2種以上を混合して使用することが出来る。また、溶媒、あるいは分散媒として水を使用することも可能である。

【0039】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

(実施例1)ペンタエリスリトールトリアクリレート

ヘキサメチレンジイソシアネート-ウレタンポリマー70g、ノナエチレングリコールジアクリレート30g、アセトン30gを十分に混合した後、近赤外光吸収性陽イオン色素(表1番号3、陰イオンはn-ブチルトリフェニルホウ素アニオン)0.1g、ホウ素系触媒(テトラブチルホスホニウムトリフェニルシリルトリフェニルホウ素)0.3gを溶解し、サンプル1とした。

【0040】(実施例2)ホウ素系触媒をテトラメチルホスホニウムトリフェニルシリルトリフェニルホウ素に変える以外は実施例1と同様にサンプル2を作成した。

【0041】(実施例3)ホウ素系触媒をトリメチルスルホニウムトリフェニルシリルトリフェニルホウ素に変える以外は実施例1と同様にサンプル3を作成した。

【0042】(実施例4)ホウ素系触媒をテトラブチルホスホニウム(ジフェニルメチルシリル)トリフェニルホウ素に変える以外は実施例1と同様にサンプル4を作成した。

【0043】(比較例1)ホウ素系触媒を、シリル置換基を含まないテトラブチルアンモニウムn-ブチルトリフェニルホウ素に変える以外は実施例1と同様に比較サンプル1を作成した。

【0044】(比較例2)ホウ素系触媒のカウンターカチオンを、テトラブチルアンモニウムカチオンに変える以外は実施例1と同様に比較サンプル2を作成した。

【0045】(実施例5)陽イオン色素を表1番号3から番号1(陰イオンはn-ブチルトリフェニルホウ素アニオン)に変える以外は実施例1と全く同様にサンプル5を作成した。

【0046】(比較例3)ホウ素系触媒をテトラメチルアンモニウムn-ブチルトリフェニルホウ素に変える以外は実施例5と全く同様に比較サンプル3を作成した。

【0047】(実施例6)陽イオン色素を表2番号2の可視光吸収色素(陰イオンはn-ブチルトリフェニルホウ素アニオン)に変える以外は実施例1と全く同様にサンプル6を作成した。

【0048】(比較例4)ホウ素系触媒をテトラブチルアンモニウムn-オクチルトリフェニルホウ素に変える以外は実施例6と全く同様に比較サンプル4を作成した。

【0049】(実施例7)陽イオン色素を表2番号3の可視光吸収色素(陰イオンはn-ブチルトリフェニルホウ素アニオン)に変える以外は実施例1と全く同様にサンプル7を作成した。

【0050】(比較例5)ホウ素系触媒をテトラブチルアンモニウムn-ブチルトリフェニルホウ素に変える以外は実施例7と全く同様に比較サンプル5を作成した。

【0051】[サンプルの重合試験及び重合性評価]作成したサンプルをアプリケーションにてアルミ基板上に100 $\mu$ mの厚さに塗布し、窒素雰囲気下、波長400~1200nmの範囲に分光分布を有する出力1500W

17

のハロゲンランプを実施例1～5、実施例8、比較例1～3は、800nm以下の波長カットフィルターを通して、また実施例6、7、比較例4、5は800nm以上の波長カットフィルターを通して3分間照射した。

【0052】得られた塗膜を剥し、FT-IRにて残留二重結合を定量した。結果を表3に示す。残留二重結合が少ないほど、重合が進行していることを示す。一般に光硬化反応においては反応が終了した時点でも二重結合が20～40%残留するとされており、本発明の光重合開始剤を用いると3分間の光照射で光反応がほぼ完了していることがわかる。一方、従来のホウ素系触媒を用いた場合、同時間の光照射では残留二重結合が50%以上残り、光反応が完了していない。

【0053】

【表3】

重合性評価

サンプル	残留二重結合	サンプル	残留二重結合
実施例1	33%	実施例5	35%
実施例2	34%	比較例3	50%
比較例3	33%	実施例6	37%
実施例4	32%	比較例4	53%
比較例1	55%	実施例7	35%
比較例2	34%	比較例5	51%

18

【0054】(実施例8) 酸素存在下での重合反応  
上記重合試験と同様に、実施例1の組成物を塗布した基板を酸素濃度0.5%の雰囲気で上記ハロゲンランプを10分間照射した。塗膜表面は十分に硬化しており、表面タックは全く見られなかった。

【0055】(比較例6) 実施例8と同様に、比較例1の組成物を塗布した基板を酸素濃度0.5%の雰囲気です上記ハロゲンランプを10分間照射した。塗膜表面は全く硬化していない様子であり、指で触れると組成物が指に付着した。

【0056】

【発明の効果】本発明により、重合速度及び酸素存在下での重合性の改良された、かつ溶解度、安定性等の各種物性及び製造方法などの適切な選択、制御が可能な光重合開始剤が提供された。